

The background features a white page with abstract blue geometric elements. Three circles of varying sizes are arranged vertically, each composed of concentric circles in different shades of blue. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles. The text is positioned in the lower-left quadrant.

Geneza biokorozji w systemach wodnych

**Dr. habil. Anna Sałek
21 - 24.04.2010**

WSTĘP

W ramach firmy International Bio-Consulting, w swoich badaniach nad biologicznymi problemami wody pitnej i przemysłowej (chłodniczej, ogrzewczej, czy technologicznej), niejednokrotnie spotykałam się i spotykam z zagadnieniami korozji, a przy tym szczególnie z efektami mikrobiologicznie indukowanej korozji, co jest dla mnie nowym wyzwaniem poznawczym.

Etapy niszczenia metali, stymulowane mikrobiologicznie w pośrednich lub bezpośrednich procesach metabolicznych drobnoustrojów są określane jako biodeterioracja, korozja biologiczna, lub po prostu biokorozja. Zmianom biokorozyjnym towarzyszy tworzenie się biofilmu i często nadmiernej ilości szlamu, aktywnego biologicznie, zwanego „biofouling”. W ten sposób wchodzimy w szeroko pojęte zagadnienie BOKOROZJI, tj. w genezę biokorozji w przemysłowych systemach wodnych.

W browarze do konstrukcji metalowych, podatnych na korozję, można zaliczyć wszelkiego rodzaju fermentory, tanki, zbiorniki pośredniczące, rurociągi, zawory, kable podziemne, wieże chłodnicze, instalacje hydrotechniczne i wiele innych elementów w systemie wodnym zakładu, nie koniecznie metalowych.

Indukcja i postęp korozji oraz biokorozji różnego typu materiałów, w tym tworzyw sztucznych, jest uwarunkowana: 1). czynnikami fizycznymi, np. wilgotnością, stopniem natlenienia środowiska wodnego, wysokością temperatury lub 2). czynnikami chemicznymi, jak oporność właściwa materiału, z którego zbudowany jest np. zbiornik, pH środowiska wodnego i jego skład chemiczny, w tym obecność chlorków, siarczanów, czy jonów określonych metali, kształtujących potencjał elektrolityczny.

Generalnie, całość procesów korozyjnych dzielimy na zmiany abiotyczne i biotyczne.

KOROZJA ABIOTYCZNA

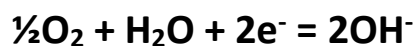
Korozja jest zjawiskiem typowym dla wszystkich metali nieszlachetnych w środowisku wodnym, lub wilgotnym, występujących w postaci utlenionej. Utlenianie metalu i jego ubytek z powierzchni materiału ma miejsce po stronie anody (reakcja anodowa):



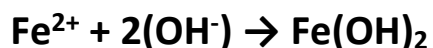
Podczas napowietrzania środowiska wodnego, przy wartościach kwasowych pH, elektrony są akceptowane przez protony w trakcie reakcji katodowej, prowadząc do wytwarzania wodoru cząsteczkowego:



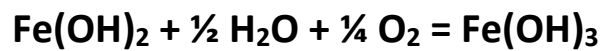
Tlen bierze udział najczęściej w reakcjach na katodzie, ale przy neutralnych albo zasadowych wartościach pH:



W wyniku procesów na anodzie i katodzie powstają zwykle produkty korozji, jak np. w przypadku żelaza:



Obecność tlenu stymuluje zamianę wodorotlenku żelazowego w wodorotlenek żelazowy:



wytrącający się pod postacią $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, formując w ten sposób rdzę.

Ostatecznie, rdza zdeponowana jest na powierzchni stali, tworząc warstwę ochronną w postaci trzech cienkich warstw żelaza o różnym stopniu utlenienia i o luźnym ułożeniu:

1. Najgłębiej położona warstwa to w dużej mierze zielonkawy wodorotlenek żelazowy, Fe(OH)_2 .
2. Zewnętrzna warstwa składa się przeważnie z pomarańczowego wodorotlenku żelazowego, Fe(OH)_3 ,
3. Czarną warstwę, pośrednią, pomiędzy wodorotlenkiem żelazowym i żelazowym, tworzy **magnetyt (Fe_3O_4)**.

KOROZJA BIOTYCZNA (MIC)

Klasyczną reakcją korozji jest reakcja elektrochemiczna (abiotyczna). Reakcja ta jest również najważniejszym procesem w mikrobiologicznie indukowanej korozji, tj. w tzw. MIC (*Microbiologically Influenced/Induced Corrosion*), zwanej również **biokorozją**.

Szczególnie istotne znaczenie w stabilności materiału odgrywa obecność wody w otaczającym środowisku. Konsekwencją oddziaływania wody czystej, czy ścieków zanieczyszczonych różnymi substancjami/substratami (w tym chemicznymi), jest wzrost na powierzchni materiałów systemu wodnego

określonych mikroorganizmów, których rozwój generuje, w zależności od warunków (aerobowych lub anaerobowych), sekrecję kwasów nieorganicznych (jak kwasu siarkowego), bądź kwasów organicznych (siarkowodoru), sekrecję „rozpuszczalników” oraz tworzenie biologicznie czynnej warstwy, zwanej biofilmem, składającej się z wydzielonych przez drobnoustroje śluzów (EPS, *Extracellular Polymeric Substances*, które są egzopolisaccharydami), umożliwiającą adhezję (przyczepność) biofilmu do podłoża.

Śluzы tworzące biofilm, stanowią również matrycę dla osiadających komórek mikroorganizmów, będących w krążącym płynie. Śluzы ponadto ułatwiają pochłanianie i zatrzymywanie wilgoci oraz przemianę różnych substancji, co w konsekwencji stymuluje rozwój procesów korozyjnych.

Kolonizację materiału i tworzenie biofilmu inicjują, tzw. gatunki pionierskie, dla których zmodyfikowana powierzchnia stanowi specyficzne mikrośrodowisko, bogate w odpowiednie substraty energetyczne i odżywcze. W wyniku rozwijających się procesów anaboliczno-metabolicznych gatunków pionierskich, następuje wzbogacenie biofilmu o nowe gatunki mikroorganizmów i ich sukcesywna wymiana na drobnoustroje bardziej złożone. Intensywność i przebieg biokorozji zależy również od właściwości chemicznych materiałów stykających się z mikroflorą.

Jak już wcześniej wspomniano, tlen w warunkach aerobowych lokuje się **przy katodzie** w sposób ciągły, a usuwanie nierozpuszczalnych **tlenków żelaza i wodorotlenku żelazawego następuje przy anodzie**.

Rola drobnoustrojów polega na tworzeniu i ciągłym udziale w reaktywności ogniwa elektrolitycznego (działanie pośrednie) albo w stymulowaniu reakcji anodowych lub katodowych (działanie bezpośrednie).

Zaangażowanie poszczególnych drobnoustrojów w procesie tworzenia biofilmu jest bardzo zróżnicowane, uzależnione od stopnia natlenienia (warunki aerobowe lub anaerobowe) oraz potencjału red-ox środowiska, jak również od sposobu zdobywania energii przez mikroorganizmy.

Z uwagi na fakt, że procesy korozji są procesami kompleksowymi, obejmującymi dużą ilość możliwych reakcji, jednoznaczna identyfikacja MIC jest praktycznie bardzo utrudniona, szczególnie w różnych rejonach przemysłowego systemu wodnego, choćby nawet w browarze. Badania mechanizmów korozji komplikuje ogromna ilość czynników środowiskowych. Należy zaznaczyć, że biokorozję obserwuje się również w materiałach pochodzenia mineralnego lub w polimerach.

Przykładowym mikroorganizmem biofilmu jest bakteria *Legionella pneumophila*, patogen dróg oddechowych. **Temat: Legionella pneumophila !!!**

Mikroorganizmy koegzystujące w środowisku (np. w biofilmie) i współuczestniczące w procesach elektrochemicznych, indukujących biokorozję, dzielą się na dwie klasy: tlenowców i beztlenowców, z wyraźnie odmiennymi typami reakcji biokorozji i ich efektywnością, zależnych od sposobu zdobywania energii. Do tych grup drobnoustrojów należą:

1. Bakterie utleniające siarkę oraz jej związki. Na przykład obecność siarkowodoru lub innych zredukowanych związków siarki jest na ogół równoznaczna z narażeniem materiału na atak biogenego kwasu siarkowego, wytworzonego przez utleniające bakterie siarkowe, głównie z gatunku *Acidithiobacillus thiooxidans*. Obserwuje się także zmiany jakościowe i ilościowe w zakresie występowania mineralnych składników środowiska, w tym powstawanie siarki czy żelaza.
2. Bakterie utleniające, bądź redukujące żelazo (IRB, *Iron Reducing Bacteria*).

3. Bakterie redukujące siarczany (SRB, *Sulfate Reducing Bacteria*).
4. Bakterie wytwarzające inne agresywne chemicznie kwasy nieorganiczne (HNO₃) i organiczne (kwas octowy).
5. Bakterie wydzielające poza komórkę polimer, egzopolisacharyd, EPS.

Drobnoustroje zaangażowane w tlenową biokorozję

W tlenowej (aerobowej) mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC), reakcje anodowe i katodowe przebiegają w zbalansowanej formie i trwają nieco dłużej aniżeli w przypadku korozji abiotycznej (elektrochemicznej), powodując przy tym daleko posunięte ubytki metalu. Przy stałym dopływie tlenu do rejonu katody (gładka powierzchnia stali) i jednoczesnym usuwaniu nierozpuszczalnych tlenków oraz wodorotlenków żelaza z obszaru anody (skorodowane miejsca na powierzchni stali), rola mikroorganizmów polega na ciągłej stymulacji, przyspieszaniu i wyraźnym pogłębianiu procesów dekompozycji metalu w wyniku formowania nad anodą, tzw. guzków (muldowatych wzniesień), tj. warstwowo akumulowanego biofilmu i rdzy, o zmiennej koncentracji i o różnym stopniu natlenienia biomasy bakteryjnej. Korozja chemiczna i mikrobiologiczna wzajemnie się uzupełniają.

Korozja spowodowana przez bakterie żelazowe i manganowe

W biotransformacji tlenków żelaza biorą udział dwa typy bakterii: bakterie z rodzaju *Gallionella* (mikroaerofile) i bakterie włókniste z rodzajów *Crenothrix*, *Leptothrix* oraz *Clonothrix*, które utleniają różne formy żelaza, np. $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, tworząc muldowate wzniesienia na powierzchni skorodowanej stali. Produkty abiotycznych procesów anodowych i katodowych reagują ze sobą, prowadząc następnie, przy współudziale bakterii, do powstawania efektów korozji (biokorozji):


Anoda: $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Katoda: $\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$ (tlen jako akceptor elektronów)

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H} + \text{H} = \text{H}_2$ (tylko w warunkach kwasowych),

a następnie: $2\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$

$\text{Fe}^{2+} + 2(\text{OH}^-) = \text{Fe}(\text{OH})_2$

$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3$  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rdza

W reakcji katalizowanej przez tlen – rozpuszczalny wodorotlenek żelazawy, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ulega przemianie do wodorotlenku żelazowego $\text{Fe}(\text{OH})_3$, który wytrąca się następnie jako uwodniony tlenek żelaza ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tworzący rdzę, deponowaną zwłaszcza na szwach (lub w niszach) elementów spawalniczych, wykonanych ze stali nierdzewnej.

W procesach tlenowej biokorozji bakterie *Gallionella*, np. *Gallionella ferruginea*, które są tlenowcami, wytwarzają tlenki żelaza i manganu oraz nierozpuszczalne związki żelaza (Fe^{3+}): $2\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$ (**biokorozja, *Gallionella***). Gatunki *Metallogenium*, *Pedomicrobium*, *Gallionella* i *Leptothrix* utleniają również jony manganu Mn^{2+} do Mn^{4+} w środowisku tlenowym: $\text{Mn}^{2+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$, który jest deponowany w postaci soli na zewnątrz ściany komórkowej bakterii.

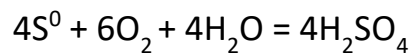
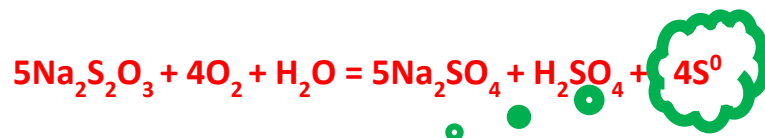
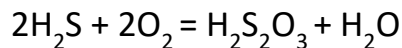
Jony żelazowe przyłączają jony chlorku, tworząc chlorek żelaza, jako niezwykle agresywny czynnik, nawet dla stali nierdzewnej. Chlorek żelaza jest gromadzony w zagłębieniach podniszczonych powierzchni stalowych.

Podobnie przebiega korozja biotyczna aluminium.

Korozja wywoływana przez bakterie siarkowe

Generalnie do grupy bakterii tlenowych, chemolitotroficznych, tj. organizmów samożywnych, zdobywających energię, m.in. w reakcjach utleniania siarkowodoru do siarki lub kwasu siarkowego (czynnika silnie korozyjnego), należą bakterie z rodzaju *Acidithiobacillus* spp.

Szczególnie interesujące są bakterie *Acidithiobacillus thiooxidans*, mikroorganizmy acidofilne (kwasolubne), które charakteryzują się zdolnością do utleniania zarówno związków siarki, jak i żelaza Fe^{2+} , np. **pirytu (FeS_2)**, przy pH poniżej 4 (do pH 0,7), nawet przy niskim stężeniu tlenu:



Powstające silnie agresywne związki wywołują poważną korozję w systemach pomp przemysłowych.

Oprócz wymienionych bakterii, szczególnie silnie z przypadkami korozji związane są pałeczki *Pseudomonas* spp. (w tym chorobotwórcze *Pseudomonas aeruginosa*, pałeczki ropy błękitnej). *Pseudomonas* spp. są najczęściej spotykanymi bakteriami w środowisku wód przemysłowych i razem z kilkoma innymi rodzajami drobnoustrojów - kolonizują odwracalnie powierzchnię metalu. *Pseudomonas* spp. to tlenowce. Jako mikroaerofile mają możliwość rozwoju w szlamie, zużywając przy tym resztki tlenu, a następnie formując cienkie warstwy biofilmu na powierzchni stali.

Powstaje wówczas wolne od tlenu mikrośrodowisko, stwarzające odpowiednie warunki do rozwoju bakterii beztlenowych, odpowiedzialnych za korozję, np. dla bakterii redukujących siarczany (SRB).

Dalszy rozwój biofilmu z reguły hamuje dyspersję tlenu, gromadząc w jego wnętrzu beztlenowe grupy bakterii.

Drobnoustroje zaangażowane w beztlenową biokorozję

Korozja wywoływana przez bakterie siarkowe

Do grupy mikroorganizmów najistotniejszych z punktu widzenia strat ekonomicznych zaliczamy bakterie redukujące siarczany, SRB (*Sulfate Reducing Bacteria*), m.in. najczęściej występujące *Desulfovibrio desulfuricans*, prowadzące procesy życiowe w warunkach beztlenowych.

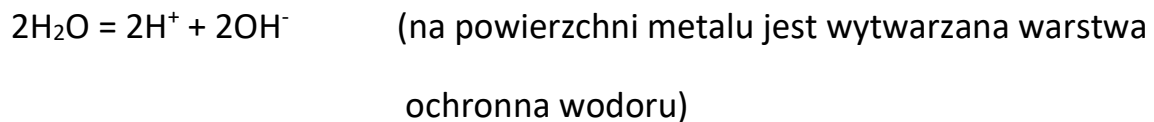
SRB to najliczniej prezentowane organizmy w mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC). Przyspieszenie procesów korozji obserwuje się w obecności żelaza, SRB oraz w wyniku indukowania zmiennych warunków tlenowych i beztlenowych.

Mechanizmy beztlenowej korozji żelaza (depolaryzacja)

Ogólnie zaakceptowana teoria mechanizmu korozji żelaza mówi o **katodowej depolaryzacji, tj. usuwaniu wodoru przez system hydrogenazy bakterii redukujących siarczany (SRB, np. *Desulfovibrio* spp.) w środowisku**

wodnym. Aktywność hydrogenazy to dobry wskaźnik możliwości powstawania biokorozji.

Katodowa teoria depolaryzacji jest przedstawiona w następujących równaniach:



Bakteryjne interakcje to: $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (katodowa depolaryzacja)

Schemat katodowej depolaryzacji jest pewnym uproszczeniem, bowiem w procesie korozji uczestniczą również inne agresywne czynniki trawiące metal, np. siarczek żelaza, który sam może chemicznie depolaryzować, podobnie jak siarkowodór oraz produkty jego utleniania.

Produkty korozji:



Ogólnie wynik może być przedstawiony:



Fakultatywne beztlenowce, które są zdolne do wykorzystywania jonów żelazowych, to pałeczki *Alteromonas putrefaciens*, powodujące pośrednio korozję. Sposób działania tych bakterii polega na przyleganiu (adhezji) do stali

miękkiej (węglowej) i usuwaniu istniejącej warstwy ochronnej, składającej się z **Fe₂O₃ (rdzy)** oraz na wytworzeniu ostatecznie gęstego, włóknistego biofilmu, miejscami w postaci, tzw. guzków lub muld. Wskutek tego powierzchnia metalu pod warstwą biofilmu staje się porowata, jako **efekt depolaryzacji anodowej**. Zaproponowany mechanizm dotyczy redukcji jonu żelazowego Fe³⁺ do rozpuszczalnego jonu żelazowego Fe²⁺ również przez bakterie *Desulfovibrio thermophilus*.

Jony żelazowe jako nierozpuszczalne (za wyjątkiem reakcji przy niskim pH) w postaci soli pełnią rolę ochronną przed dalszą korozją chemiczną. Natomiast sole żelazowe są przeważnie rozpuszczalne, stąd redukcja jonów Fe³⁺ w solach żelazowych do jonów Fe²⁺ w solach żelazowych redukuje warstwę ochronną.

Kombinacja depolaryzacji anodowej i katodowej określa zakres i stopień korozji przemysłowych systemów wodnych.

Rola SRB w beztlenowej korozji

SRB (*Sulfate Reducing Bacteria*) są uznane za najbardziej reprezentatywne mikroorganizmy, współdziałające w mikrobiologicznie indukowanej korozji (MIC). Kontrola ich wzrostu jest ogromnie kłopotliwa z powodu beztlenowego wzrostu w trudnych biologicznie warunkach, jakie stanowi szlam lub biofilm.

SRB usieciowane w złożonych warstwach biofilmu tworzą zwarty kompleks dzięki wydzielanym poza komórkę drobnoustrojów substancjom polimerycznym (EPS, *Extracellular Polymeric Substances*). Obecność SRB sprawia, że stal lub inne stopy żelaza w anoxygenicznym wodnym środowisku ulegają czterokrotnie szybszej korozji, aniżeli w warunkach normalnego natlenienia.

SRB nie są zwykle jedyną grupą organizmów, które inicjują korozję w systemach słodkiej wody. Startową populację mikroorganizmów stanowią drobnoustroje tlenowe, które namnażając się - redukują (elektrochemicznie) środowisko, tworząc biomasę o odwracalnej adhezji do powierzchni stalowych. Zachodzi zmiana stopnia natlenienia środowiska i stopniowe przejście do warunków beztlenowych, po czym do pierwszej warstwy biofilmu przyłączają się i dalej rozwijają SRB, np. *Desulfovibrio desulfuricans*, wykorzystujące przy tym substancje odżywcze, jakimi są pierwotne metabolity tlenowców. Szybko rozwijające się SRB inicjują ośrodki postępującej korozji, w tym przypadku wywołanej mikrobiologicznie (MIC), tworząc pewnego rodzaju inkrustacje, wspomniane już „guzki”, czy „muldy”, a w dalszej kolejności wżery. Proces ten ma charakter autokataliczny.

Kombinacja pomiędzy aktywnością SRB, tlenem i żelazem rozpuszczonym (Fe^{2+}) oraz siarczkiem żelaza pogłębia efekt korozji. Obserwuje się brak korelacji pomiędzy biomasą SRB a korozją w przypadku nieobecności Fe^{2+} . Stąd podsumowując można podać cztery główne czynniki sprzyjające mikrobiologicznej korozji, indukowanej przez SRB:

- wysokie stężenia dostępnego siarczanu,
- beztlenowe warunki w systemie wodnym,
- obszary z niską turbulencją przepływu wody lub z jej brakiem,
- obecność biologicznego szlamu.

Wiele gatunków SRB może wykorzystywać wodór jako źródło energii, lub co najmniej katalizować utlenianie wodoru, celem zapewnienia własnego wzrostu przy udziale wodoru i siarczanu. Przyspieszenie korozji stali, indukowanej przez SRB może nastąpić w warunkach:

- usuwania przez te mikroorganizmy wodoru jako źródła energii w bezpośrednich reakcjach katodowych i enzymatycznych (uwarunkowanych aktywnością peryplazmatycznego enzymu hydrogenazy, np. u *Desulfovibrio* spp. z biofilmu),
- indukcji produkcji H_2S i w następstwie tego - siarczków żelaza (działanie pośrednie),
- dodatku gazowego (cząsteczkowego) H_2 jako donora elektronów, w celu przyspieszenia redukcji siarczanów.

W wielu środowiskach, bakteriom redukującym siarczany towarzyszą bakterie metanogenne, które mogą występować samodzielnie, bez towarzyszących zwykle SRB. Powstający metan jest wynikiem reakcji chemicznej przy niskim poziomie gazu H_2 .

Korozja wywołana przez siarczki żelaza

Wielu badaczy proponuje alternatywny mechanizm dla reakcji katodowej depolaryzacji. Oprócz użytkowania wodoru przez bakteryjny system hydrogenazy, istnieje dowód na depolaryzację katody przez FeS, wytworzony przez bakterie redukujące siarczany (SRB) wewnątrz biofilmu, szczególnie przy niskich stężeniach żelaza Fe^{2+} .

Bakterie redukujące siarczany (SRB), np. *Desulfovibrio desulfuricans*, działają pośrednio jako katodowe depolaryzatory i produkują żrący siarkowodór, który odgrywa podwójną rolę w inicjowaniu korozji. Katodowa depolaryzacja jest biologicznym procesem, przebiegającym dzięki hydrogenazom obecnym w komórkach SRB. Ich aktywność biochemiczna i obecność wodoru powodują redukcję poziomu siarczanów, obecnych w wodzie, do siarkowodoru. Siarkowodór reaguje z rozpuszczonymi jonami żelazawymi (Fe^{2+}), które lokują się na anodzie, by tworzyć siarczek żelazawy (czarny osad, przyspieszający tempo korozji, nie pełniący roli ochronnej w procesie mikrobiologicznie indukowanej korozji).

Rola siarki elementarnej, jej związków oraz fosforanów w korozji

Elementarna siarka kumuluje się wokół porów (zagłębień) korozyjnych, spowodowanych aktywnością bakterii redukujących siarczany (SRB), określając jednocześnie stopień zaawansowania korozji. Utlenianie siarczku do siarki może przebiegać abiotycznie lub z udziałem bakterii utleniających *Acidithiobacillus*.

Siarkowodór może być samorzutnie albo biologicznie utleniony do siarki elementarnej w obecności tlenu przez bakterie *Acidithiobacillus*, albo beztlenowo - przez bakterie fotosyntetyczne (np. zielona i purpurowa bakteria siarkowa). Siarka elementarna jest żrąca dla stali miękkiej, zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych. Merkaptany wyprodukowane przez różne mikroorganizmy są również agresywne dla stali i innych materiałów.

W pobliżu neutralnych wartości pH, siarkowodór wyprodukowany przez SRB, głównie w formie jonów HS^- , reaguje z żelazem, by tworzyć siarczek żelaza, pełniący w pewnym sensie, tzw. warstwę stabilizującą stal przed dalszym rozwojem korozji.

W warunkach beztlenowych i przy niskich wartościach pH (z powodu kwasów organicznych), siarkowodór wywołuje korozję żelaza z wydzieleniem wodoru.

Fosforany występujące w wodach przemysłowych są strukturalnie podobne do siarczanów. Np. bakterie *Desulfovibrio desulfuricans* wytwarzają w brzeczce drożdżowej koloidalną formę fosforanu żelaza, który razem z metabolicznym wodorem zwiększa tempo procesu korozji stali węglowej, będącej materiałem budulcowym fermentorów. Zredukowany fosfor jest wysoko reaktywnym związkiem, przyczyniającym się do szybkiej korozji powierzchni stalowych, szczególnie, gdy nie są osłonięte przez siarczek żelaza.

Korozja wywołana przez bakterie metabolizujące wodór

Należą do nich bakterie redukujące siarczan, będący w tych reakcjach akceptorem elektronów. Do niedawna sądzono, że bakterie beztlenowe,

indukujące MIC, są reprezentowane tylko przez dwa rodzaje SRB, mianowicie przez bakterie *Desulfovibrio* i *Clostridium*. Jednakże ostatnio wyizolowano nowe gatunki, charakteryzujące się aktywnością systemu enzymu hydrogenazy, która jest ważną metabolicznie cechą wielu beztlenowych mikroorganizmów, odpowiedzialną za utlenianie i produkcję wodoru cząsteczkowego. Uznano przy tym, że obecność i aktywność hydrogenazy to dobry wskaźnik możliwości powstawania biokorozji.

System hydrogenazy może być postrzegany jako najważniejszy element, wpływający na różnorodność produktów w fermentacjach beztlenowych oraz w cyklu przemian związków nieorganicznych w przyrodzie. Uznano, że bakterie redukujące siarczany (SRB) dzięki aktywności enzymu hydrogenazy, indukują reakcję korozji w wyniku bezpośredniego lub pośredniego usuwania wodoru atomowego, jak również wodoru katodowego poprzez depolaryzację katody. Przyjmuje się następujący mechanizm reakcji na elektrodzie wodorowej, przy braku H₂S w środowisku, bowiem siarkowodór w tym przypadku powoduje zahamowanie powstawania wodoru cząsteczkowego.

Akumulację beztlenowych bakterii redukujących siarczany (SRB) na powierzchniach stalowych systemów wodnych ogranicza odległość dyfuzyjna pomiędzy wodorem na katodzie a bakteriami wewnątrz biofilmu. Stąd tempo wytwarzania wodoru, jako wyznacznika aktywności hydrogenazy, jest parametrem kontrolującym obecność SRB, stymulujących biokorozyję.

Oprócz typowych bakterii redukujących siarczany (SRB), zdolnych do wykorzystywania wodoru, istnieje również wiele mikroorganizmów nie redukujących siarczany (np. *Chlorophyta* i *Cyanophyta*, gatunki użytkujące wodór katodowy), posiadających jednakże **enzym hydrogenazę**, który katalizuje

wytwarzanie siarczków z częściowo zredukowanych związków siarki nieorganicznej. W przypadku ścisłego przylegania biofilmu do powierzchni metalowych, następuje obniżenie pH (prawdopodobnie z powodu produkcji żrących kwasów organicznych), faworyzującego jednocześnie rozwój bakterii redukujących siarczany (SRB). Ponadto stwierdzono, że martwe komórki, z tytułu ich biochemicznych reakcji, często długo aktywne, mogą dostarczać wszystkich koniecznych składników do katalizy.